

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L9: Entry 1 of 1

File: EPAB

Jun 8, 1988

PUB-NO: EP000269833A2

DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 269833 A2

TITLE: Silicon-containing polyamide compositions.

PUBN-DATE: June 8, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

WITTMANN, DIETER DR

WESTEPPE, UWE DR

SCHLAK, OTTFRIED DR

PAUL, WINFRIED DR C O MOBAY CO

BRINKMEYER, HERMANN DR

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

BAYER AG

DE

APPL-NO: EP87115535

APPL-DATE: October 23, 1987

PRIORITY-DATA: DE03637676A (November 5, 1986)

US-CL-CURRENT: 528/26

INT-CL (IPC): C08G 77/42; C08L 77/00; C08L 83/10

EUR-CL (EPC): C08G069/42 ; C08G077/455 , C08L077/00 , C08L083/10

ABSTRACT:

Thermoplastic polyamide compositions having improved properties, in particular improved processing properties and inherent colour, made from (co)polyamides, preferably partially crystalline copolyamides, which contain relatively long-chain polydiorganosiloxanecarboxamide units in which the organofunctional radicals are bonded to the siloxane radicals via oxygen, or polyamide compositions made from mixtures of partially crystalline polyamides with amorphous or partially crystalline (co)polyamides containing these polydiorganosiloxanecarboxamide units.

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 87115535.4

51 Int. Cl. 4: **C08L 83/10**, **C08G 77/42**,
C08L 77/00

22 Anmeldetag: 23.10.87

30 Priorität: 05.11.86 DE 3637676
20.03.87 DE 3709238

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.06.88 Patentblatt 88/23

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Wittmann, Dieter Dr.**
Doerperhofstrasse 15
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Westeppe, Uwe, Dr.**
Yorckstrasse 19
D-5630 Remscheid 11(DE)
Erfinder: **Schlak, Ottfried, Dr.**
Kalkweg 2
D-5000 Koeln 80(DE)
Erfinder: **Paul, Winfried, Dr. c/o Mobay Co.**
Plastics and Rubber Division Building 8
Mobay Road Pittsburgh, PA 15205(US)
Erfinder: **Brinkmeyer, Hermann, Dr.**
Bodelschwinghstrasse 12
D-4150 Krefeld(DE)

54 **Silikonhaltige Polyamidmassen.**

57 Die Erfindung betrifft thermoplastische Polyamidmassen mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere verbesserter Verarbeitbarkeit und Eigenfarbe, aus (Co)Polyamiden, vorzugsweise teilkristallinen Copolyamiden, die relativ langkettige Polydiorganosiloxancarbonamid-Einheiten eingebaut enthalten, bei welchen die organofunktionellen Reste über Sauerstoff an die Siloxanreste gebunden sind, oder Polyamidmassen aus Mischungen von teilkristallinen Polyamiden mit diese Polydiorganosiloxancarbonamid-Einheiten enthaltenden amorphen oder teilkristallinen (Co)Polyamiden.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung derartiger, Polydiorganosiloxancarbonamid-Einheiten enthaltender (Co)-Polyamide.

EP 0 269 833 A2

5 BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung OER/by-c

10

Silikonhaltige Polyamidmassen

15 Die Erfindung betrifft thermoplastische Polyamidmassen
mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere verbesserte
Verarbeitbarkeit und Eigenfarbe, aus (Co)Polyamiden,
vorzugsweise teilkristallinen Copolyamiden, die relativ
20 langkettige Polydiorganosiloxancarbonamid-Einheiten ein-
gebaut enthalten, bei welchen die organofunktionellen
Reste über Sauerstoff an die Siloxanreste gebunden sind,
oder Polyamidmassen aus Mischungen von teilkristallinen
Polyamiden mit diese Polydiorganosiloxancarbonamid-
Einheiten enthaltenden amorphen oder teilkristallinen
25 (Co)Polyamiden.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verfahren zur Her-
stellung derartiger, Polydiorganosiloxancarbonamid-Ein-
heiten enthaltender (Co)-Polyamide.

30

Die Modifizierung von Polyamiden mit Polysiloxanen ist
lange bekannt. So führt der Zusatz von Silikonölen zu
Thermoplasten, unter anderem auch zu Polyamiden, zur

35

5 Verbesserung der Verarbeitbarkeit nach Art eines Fließmittels, siehe z.B. European Plastic News, July/August 1976, S. 32/33 oder die EP-A 583. Nachteilig ist jedoch die leichte Extrahierbarkeit der Öle sowie insbesondere eine schlechte Lackierbarkeit der Formmassen.

10 Co-Kondensate von Polyamiden mit bestimmten, organofunktionellen Polysiloxanen sind ebenfalls bekannt.

15 In US-A 4 346 200 wird die verbesserte Zugfestigkeit und Kerbschlagzähigkeit von Formmassen aus Polyamiden und elastomeren Blockcopolpolyamiden, deren Elastomersegmente auch Poly-(C₁-C₄-dialkylen)-siloxane genannt werden, hervorgehoben.

20 Nach EP-A 0 054 426 und DE-A 2 120 961 lassen sich die Oberflächeneigenschaften und Verarbeitbarkeit von Polyamiden durch Einbau von Siloxansequenzen günstig beeinflussen.

25 Aromatische Polyamide, die mit Siloxanen modifiziert wurden, sind z.B. in US-A 3 392 143, JA 58 095 539 oder DE-A 1 770 399 beschrieben.

30 Allen diesen bekannten Cokondensaten gemeinsam ist die Verknüpfung der Polyamid- und Siloxansequenzen über einen organischen Rest R (Alkylen, Arylen, Aralkylen), der mit dem Siloxan durch eine direkte Si-C-Bindung verknüpft ist.

35

Le A 24 820

- 5 Diese Verfahren haben den Nachteil, daß die organo-
funktionellen Siloxane nur durch aufwendige und teure
Verfahren (Hydrosilylierung in Gegenwart von Pt-Kata-
lysatoren; photochemische Halogenierung von Methylchlor-
silanen) zugänglich sind.
- 10 Die DE-A 35 45 905 beschreibt die Ester- oder Amid-Ver-
knüpfung von Polyamid- und Siloxanblöcken mit einer
maximalen $\{\text{SiR}_2\text{O}\}_n$ Kettenlänge von $n = 50$ (gegebenen-
falls sind mehrere dieser Blöcke über Sauerstoff und
organische Reste zu längeren Einheiten verknüpft), zu
15 Polymeren mit einem I-Wert von 10 bis 600, die u.a. zu
verbesserter Festigkeit, Hydrolyse- und Chemikalienbe-
ständigkeit in den Polymeren führen soll. Eine Verbes-
serung der Zähigkeit wird nicht beschrieben. Zur Er-
zielung einer hinreichenden Kompatibilität zwischen
20 Siloxanblöcken und Polyamidblöcken sollen die wenig
kompatiblen Siloxane des relativ höheren Molgewichts
(bis $n = 50$) vorzugsweise mit solchen sehr niedrigen
Molekulargewicht (z.B. $n = 4$) kombiniert werden.
- 25 Technisches Ziel der vorliegenden Anmeldung sind demge-
genüber gut verarbeitbare, zähe Polysiloxan(Co)Poly-
amide, die aus billigen Rohstoffen gut zugänglich sind
und trotzdem bei ihrer Verwendung als Polyamidmasse oder
Polyamid-Zusatzkomponenten vorteilhafte Eigenschaften
30 und ausreichende Hydrolysenbeständigkeit ergeben.

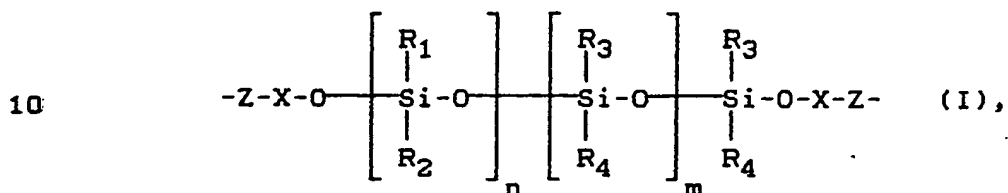
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die
Eigenfarbe und Verarbeitbarkeit von Polyamidformmassen

35

durch den Einbau von Polydiorganosiloxancarbonamid-
5 Sequenzen dann verbessern läßt, wenn eine, relativ viele
Siloxan-Reste besitzende Siloxankomponente über Si-O-C-
Bindungen aufweisende funktionelle Gruppen mit dem Poly-
amid verknüpft ist. Überraschend weisen die Produkte
eine hinreichende thermische und hydrolytische Stabili-
10 tät auf. Der Zusatz der ausschließlich sehr langkettige
Siloxanbausteine enthaltenden Copolyamide ergibt über-
raschend verträgliche Polyamide mit geringen Extrakt-
werten und relativ hohen Molekulargewichten ($\eta_{rel.}$ -
Werten). Auch ergeben die erfindungsgemäßen, thermo-
15 plastischen, siloxanhaltigen (Co)Polyamide in Mischungen
mit Polyamiden plus Pffropfprodukten von Vinylmonomeren
auf einer Kautschukgrundlage (entsprechend der eigenen
Patentanmeldung P 36 37 677.9) besonders dann günstige
Eigenschaften, wenn man sehr langkettige Polysiloxan-
20 einheiten ($n + m = 200$ bis 300 im Optimum) verwendet.
Die kurzkettigen Siloxanderivate (mit z.B. $n = 4$) wirken
dagegen in etwa nur als Fließhilfsmittel (wie Silicon-
öle) und ermöglichen nicht die Reduzierung des Pffropf-
kautschukgehaltes bei Erhalt vergleichbarer Tieftempe-
25 ratur-Zähigkeiten, wie dies mit den erfindungsgemäßen
Polydiorganosiloxancarbonamid-Einheiten erhältlichen
Silicon-Polyamidmassen der Fall ist. Die erfindungsge-
mäßen, sehr langkettigen Siloxanverbindungen ergeben
überraschend verträgliche Polyamide, ohne das man
30 Mischungen mit nur wenigen Siloxanreste aufweisenden
reaktiven Siloxanen mitverwenden muß, wie dies in der
DE-A 25 45 905 beschrieben ist.

Gegenstand der Erfindung sind somit thermoplastische,
35 siloxanhaltige (Co)Polyamide aus

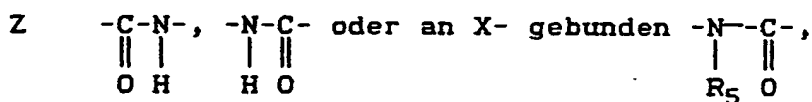
- 5 A) einem Polydiorganosiloxan-carbonamid-Einheiten der Formel (I) enthaltenden, teilkristallinen oder amorphen, thermoplastischen (Co)Polyamid



wobei

- 15 R_1, R_2, R_3 und R_4 unabhängig voneinander gleich oder verschieden und C_1 - C_{12} -Alkyl, Alkenyl, Aryl, Aralkyl, halogeniertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl sein können; bevorzugte Reste R sind
- 20 Methyl, Phenyl und Vinyl, besonders bevorzugt ist Methyl;

- X C_1 - C_{18} -Alkylen-, Arylen- oder Aralkylen-Reste, bevorzugt C_2 - C_6 -Alkylen-Reste, ganz besonders
- 25 bevorzugt Isopropylen-Reste sind;



- 30 R_5 Alkyl, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl, bedeuten und

35

5 n und m gleich oder verschieden sein können,
 wobei die Summe aus n + m größer als 55
 und kleiner als 1.000, vorzugsweise
 größer als 60 und kleiner als 600,
 besonders bevorzugt größer als 70 und
10 kleiner als 500 sein soll,

und/oder

B) Mischungen aus

15 a) 99 bis 1 Gew.-% amorphen und/oder teilkristal-
 linen, thermoplastischen Polyamiden und

 b) 1 bis 99 Gew.-% eines Polydiorganosiloxancar-
 bonamid-Einheiten enthaltenden, amorphen oder
20 teilkristallinen Polyamids oder (Co)Polyamids
 A

wobei A) oder B) insgesamt 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt
0,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%,
25 an Polydiorganosiloxancarbonamid-Einheiten neben übli-
 chen Polyamid-Einheiten enthält; Mischungen aus A) + B)
 gleichfalls die genannten Werte nicht übersteigen.

Bevorzugt für manche Polyamidmassen, insbesondere amor-
30 phe Polyamide oder solche mit höheren Anteilen an Si-
 loxananteilen I (z.B. ≥ 10 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 20 Gew.-
 %), sind (Co)Polyamide der gekennzeichneten Art, welche
 neben den Siloxaneinheiten der Formel (I) als übliche

35

5 Polyamid-Einheiten 0,1 bis 20 Gew.-% an Reste von mindestens zwei Oxyalkylengruppen aufweisenden Polyoxyalkylenetherdiaminen mit zwei (cyclo)aliphatisch gebundenen Aminogruppen eingebaut enthalten.

10 Die Polydiorganosiloxancarbonamid-Strukturen der Formel (I) enthaltenden Polyamide A) werden hergestellt, indem man bei den an sich bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, z.B. Schmelzkondensation oder Phasengrenzflächenreaktion von Dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten und Diaminen oder von Aminocarbonsäuren bzw. Lactamen, einen Teil der Dicarbonsäure(n)/-derivat(e) und/oder des Diamins bzw. des Lactams oder der Aminocarbonsäure durch entsprechende, Amino- oder Carboxylendgruppen enthaltende, sogenannte organofunktionelle Polydiorganosiloxan-Verbindungen (II) mit Si-O-C-Bindungen
15 ersetzt, deren organofunktioneller Rest (z.B. -CH(CH₃)-CH₃-NH₂ oder -(CH₂)₄-NH₂-Rest) mit seinem C-Atom über -O- an den Siloxan-Rest gebunden ist.
20

25 Werden Polyamide verwendet, die nach bekannten Verfahren aus Lactamen hergestellt werden, führt man die Polymerisation in Gegenwart eines aminoendgruppenhaltigen Polydiorganosiloxans (und gegebenenfalls der etwa äquimolaren Menge einer Dicarbonsäure) oder umgekehrt in Gegenwart eines Carboxyl(derivat)-endgruppenhaltigen Polydiorganosiloxans (und gegebenenfalls der etwa äquimolaren Menge eines Diamins) durch.
30

Es ist möglich, jedoch nicht bevorzugt, bei Caprolactam eine anionische Polymerisation vorzunehmen.
35

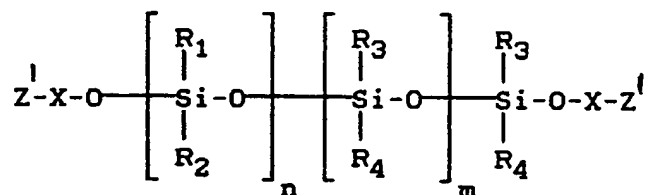
Bevorzugt werden für manche Polyamidmassen neben üb-
 5 lichen Polyamid-bildenden Komponenten 0,1 bis 20 Gew.-%,
 vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, an mindestens zwei Oxyal-
 kylengruppen aufweisenden Diaminen mit (cyclo)alipha-
 tisch gebundenen Aminogruppen mitverwendet, insbesondere
 in solchen (Co)Polyamiden, welche auf Basis von Hexa-
 10 methyldiamin und Adipinsäure und/oder amorphen
 Polyamiden, z.B. auf Basis Isophthalsäure, hergestellt
 werden.

Bei den vorstehend genannten, geeignete Endgruppen ent-
 15 haltenden Polydiorganosiloxanen handelt es sich vorzugs-
 wise um difunktionelle Produkte, wobei jedoch gegebe-
 nenfalls die Anwesenheit geringer Mengen monofunktionel-
 ler oder trifunktioneller Produkte in Kauf genommen wer-
 den kann.

20

Kennzeichnend für die Polyamidkomponente ist, daß zum
 Aufbau der Polyamide oder (Co)Polyamide organofunk-
 tionelle Polydiorganosiloxanverbindungen der allgemeinen
 Formel (II)

25



30

eingesetzt werden, wobei

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander gleich oder
 35 verschieden und C₁-C₁₂-Alkyl, Alkenyl, Aryl,

5 Aralkyl, halogeniertes Alkyl, Aryl oder
Aralkyl sein können; bevorzugte Reste R sind
Methyl, Phenyl und Vinyl, besonders bevorzugt
ist Methyl;

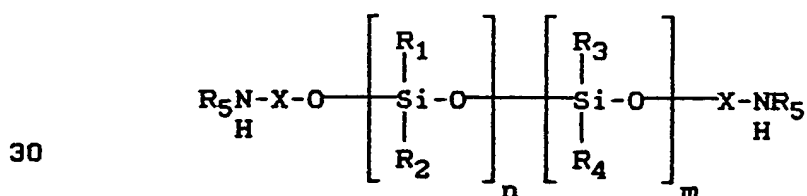
10 X C₁-C₁₈-Alkylen-, C₅-C₈, C₁₁-C₁₂-Cycloalkylen Ary-
len- oder Aralkylen-Reste, bevorzugt C₂-C₆-Alkylen-
Reste, ganz besonders bevorzugt Isopropylen-Reste
sind,

15 Z^I NHR₅ oder COOH bedeuten und

R₅ H oder Alkyl bzw. Cycloalkyl, bevorzugt H oder
Cyclohexyl,

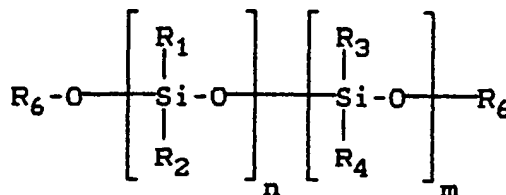
20 n und m gleich oder verschieden sein können, wobei die
Summe aus n + m größer als 55 und kleiner als
1.000, vorzugsweise größer als 60 und kleiner
als 600, besonders bevorzugt größer als 70 und
kleiner als 500 sein soll.

25 Aminogruppen-haltige Polysiloxane der Formel (III)



sind bekannt und stellen bekannte Verbindungen dar. Sie
können z.B. durch Umsetzung eines Polysiloxans der
35 Formel (IV)

5



10 mit äquimolaren Mengen einer Hydroxyaminoverbindung HO-X-NHR₅, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators dargestellt werden (z.B. E. Larsson, Acta Chimica Scandinavica 8, 898 (1954)).

15 In den beiden letztangeführten Formeln haben

R₁ bis R₄ die oben angegebene Bedeutung;

R₅ ist H oder -Alkyl bevorzugt C₁-C₆-Alkyl); Cycloalkyl (bevorzugt Cyclohexyl); R₆ C₁-C₄-Alkyl oder -Aryl,

20 vorzugsweise Methyl;

X, m und n haben die oben angegebene Bedeutung.

Als organofunktionelle, im wesentlichen linearen Polydiorganosiloxanverbindungen können beispielsweise folgende
 25 Verbindungen Verwendung finden: Die Verbindungen besitzen einerseits mehrfach wiederkehrende Struktureinheiten der Formel -O-Si(R)₂-, wobei in dieser Formel R für einen C₁-C₄-Alkyl oder einen Phenylrest jedoch vorzugsweise für einen Methylrest steht. Die endständigen funktionellen Amino- bzw. Carboxylgruppen sind
 30 dabei organofunktionell, dh. nicht direkt an Silicium gebunden, sondern über Kohlenstoff-haltige Reste mit der Siloxangruppe verknüpft. Die carbofunktionellen Endgruppen stellen vorzugsweise aliphatische oder cyclo-

35

5 aliphatische (gegebenenfalls Heteroatome wie insbesondere Sauerstoff enthaltende) Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 C-Atomen dar, die mindestens eine primäre, gegebenenfalls auch sekundäre Amin- oder (weniger bevorzugt) Carboxylgruppe aufweisen. Diorganofunktionelle (carbofunktionelle) Reste können beispielsweise in Form folgender Reste (über -O- an Si-Atome gebunden) vorliegen:
10 $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9$ oder $-\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11}$.

Beansprucht wird auch ein Verfahren zur Herstellung der Polydiorganosiloxancarbonamid-Einheiten enthaltenden
15 (Co)polyamide. Hierzu werden die Carboxyl- oder (bevorzugt) aminoterminierten, organofunktionellen Polydiorganosiloxan-Verbindungen in Gegenwart von etwa äquimolarer, Mengen einer Dicarbonsäure (und bei der Herstellung von (Co)Polyamiden) mit Salzen von Dicarbonsäuren und Diaminen, Aminocarbonsäuren oder Lactamen,
20 zu Polysiloxan-haltigen Polyamiden kondensiert. Überraschenderweise erweist sich hier die Si-O-X-Bindung als für dieses System hinreichend hydrolysestabil, obwohl man sonst derartige Silikon-Derivate wegen ihrer
25 leichten Hydrolisierbarkeit als wenig- oder ungeeignet ansieht.

Geeignete übliche polyamidbildende Dicarbonsäuren bzw. Diamine bzw. Laktame sind solche, die üblicherweise zur
30 Darstellung von teilkristallinen oder amorphen Polyamiden verwendet werden, wie z.B. $\text{C}_2-\text{C}_{10}-\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäuren, 2,2,4/2,4,4-Trimethyladipinsäuren $\text{C}_2-\text{C}_{10}-\alpha,\omega$ -Diamine, m- oder p-Xylylen-
35 diamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-

5 diamin, Isophorondiamin oder andere übliche, zur
Herstellung von Polyamiden verwendete Dicarbonsäuren
oder Diamine der Gemische aus mehreren Komponenten.
Neben diesen beispielhaft aufgezählten sind alle poly-
amidbildenden, bekannten Komponenten des Standes der
Technik prinzipiell geeignet.

10

Alternativ wird das endgruppenhaltige, die reaktiven
Gruppen an organische Reste gebundene (organofunktionel-
le Polydiorganosiloxan-III) vorteilhaft in Gegenwart
äquimolarer Mengen Dicarbonsäuren bzw. Diamine (je nach
15 Art der Endgruppen in der Siloxanverbindung) mit einem
Lactam mit 6 bis 12 C-Atomen kondensiert. Die Darstel-
lung der Siloxangruppen-haltigen Polyamide kann auch
durch Lösungskondensation bzw. im Falle von Lactamen
auch durch anionische Polymerisation in Gegenwart üb-
20 licher Katalysatoren durchgeführt werden.

Zur Herstellung von polydiorganosiloxanhaltigen (Co)-
Polyamiden insbesondere solchen mit hohen Gehalten
(>10 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 15 Gew.-%) an Siloxanseghmen-
25 ten, kann die Herstellung vorteilhaft in Gegenwart
kleiner Mengen (z.B. 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt
 ≤ 10 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 5 Gew.-%, z.B. 0,5 bis
5 Gew.-%, bezogen auf das (Co)Polyamid, eines Polyether-
diamins mit mindestens zwei Oxyalkylengruppen und zwei
30 (cyclo)aliphatisch gebundenen Aminogruppen mit Mole-
kulargewichten ≥ 148 , insbesondere ≥ 400 durchgeführt
werden. Geeignete Polyetherdiamine sind z.B. 1,11-Di-
amino-3,6,9-trioxa-undecan, 1,8-Diamino-3,6-dioxo-octan,
insbesondere aber Polyoxyalkylenetherdiamine wie z.B.

35

Oxyethylen-, Oxypropylen- oder Oxytetramethylen-Poly-
5 etherdiamine mit Molekulargewichten von vorzugsweise 400
bis 3500. Diese Polyoxyalkylenetherdiamine können bei-
spielsweise durch Druckaminierung von Polyoxyalkylen-
etherdiolen, durch Addition von Acrylnitril an Poly-
etherdiole und anschließende Reduktion der Nitrilgruppe,
10 durch alkalisch katalysierte Verseifung von NCO-Pre-
polymeren aus Polyetherdiolen und (cyclo)-aliphatischen
Diisocyanaten oder nach anderen, bekannten Methoden
hergestellt werden. Beispiele für gut erfindungsgemäß
einsetzbare Polyetherdiamine sind die Jeffamine[®], welche
15 handelsüblich sind (Fa. Texaco-USA).

Der Zusatz von Polyetherdiaminen ist sowohl bei der Her-
stellung von Polyamiden aus Lactamen (z.B. Nylon-6) als
auch insbesondere aus Salzen aus Dicarbonsäuren und
20 Diaminen, z.B. Nylon-66; -6,10 oder anderen, wirksam und
kann ganz besonders effektiv zur Darstellung von amor-
phen, insbesondere höhere Anteile an Polydiorganosi-
loxancarbonamid-Einheiten enthaltenden (Co)Polyamiden,
z.B. auf Basis von Isophthalsäure und Hexamethyldiamin
25 und gegebenenfalls ternären Co-Komponenten, verwendet
werden.

Durch die zusätzliche Einkondensation des Polyether-
diamins werden (Co)Polyamidformmassen erhalten, bei
30 denen eine hervorragende Verträglichkeit zwischen den
Polysiloxan- und Polyamidsequenzen besteht, bei denen
der Polydiorganosiloxan-extrahierbare Anteil - selbst
bei Verwendung guter Solventien für die Polydiorgano-
siloxane - deutlich geringer ist als ohne Polyetheramin-
35 Einbau. Außerdem sind diese (Co)Polyamide homogen.

Die Polydiorganosiloxan-Einheiten können mit sich selbst
5 oder mit den Polyamid-bildenden Komponenten (einschließ-
lich der genannten Polyetherdiamine) über die Carbon-
amidgruppen verknüpft sein. Charakteristisch bei der
Verwendung der organofunktionellen Polydiorganosiloxan-
Komponenten ist, daß nach der Einbaureaktion nur ein
10 sehr kleiner Teil mit einem für das Ausgangssiloxan
guten Lösungsmittel aus dem Polyamid extrahierbar ist.

Als Polyamid-Komponente Ba) der erfindungsgemäßen Form-
massen eignen sich alle teilkristallinen Polyamide, ins-
15 besondere Polyamid-6, Polyamid-6,6 und teilkristalline
(Co)Polyamide auf Basis dieser beiden Komponenten.
Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht,
deren Säurekomponente, insbesondere ganz oder teilweise
(neben Adipinsäure bzw. Caprolactam) aus Terephthalsäure
20 und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder
Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure
und/oder einer Cyclohexandicarbonsäure besteht, und
deren Diaminkomponente ganz oder teilweise insbesondere
aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethylen-
25 diamin und/oder 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexa-
methyldiamin und/oder Isophorondiamin bestehen und
deren Zusammensetzungen aus dem Stand der Technik
bekannt sind.

30 Außerdem sind teilkristalline Polyamide zu nennen, die
ganz oder teilweise aus Lactamen mit 6 bis 12 C-Atomen,
gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer
der obengenannten Ausgangskomponenten, hergestellt
werden.

35

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide Ba) sind
5 Polyamid-6 und Polyamid-6,6 oder (Co)Polyamide mit nur
geringen Anteilen (bis etwa 10 Gew.-%) der Cokompo-
nenten.

Die genannten, polyamidbildenden Komponenten können auch
10 zur Herstellung der Polydiorganosiloxan-Einheiten ent-
haltenden (Co)Polyamide A eingesetzt werden, wobei - wie
bereits ausgeführt - Amino- und/oder Carboxyl-organo-
funktionelle, im wesentlichen lineare Polydiorgano-
siloxane (vorzugsweise Siloxanverbindungen auf Basis
15 Polydimethylsiloxanen) eingesetzt werden.

Man kann amorphe, oder bevorzugt teilkristalline, ther-
moplastische Polyamide A mit den Polydiorganosiloxancar-
bonamid-Einheiten gleich so aufbauen, daß die für die
20 Komponente A) geforderte Menge an diesen Einheiten mit
eingebaut wird ((Co)Polyamide vom Typ A).

Vorzugsweise jedoch werden Polydiorganosiloxancarbon-
amid-Einheiten enthaltende Polyamide oder (Co)Polyamide
25 mit einem ausschließlichen Gehalt oder (bevorzugt) einem
höheren Gehalt (bis etwa 90 Gew.-% bevorzugt bis
65 Gew.-%) an diesen Siloxaneinheiten ((Co)Polyamide),
als für Komponente A gefordert, aufgebaut und dann in
geeigneten Mengen mit (siloxanfreien) teilkristallinen
30 der amorphen thermoplastischen Polyamiden Bb) in ent-
sprechenden Mengen vermischt, um die erfindungsgemäßen
Massen mit dem geforderten Gehalt an organofunktionell
gebundenen Polydiorganosiloxancarbonamid-Einheiten zu
erhalten.

35

5 Der Gehalt an Polydiorganosiloxancarbonamid-Einheiten
III in den beanspruchten Massen ist nach oben hin im
wesentlichen durch zu hohen Steifigkeitsverlust (evtl.
Übergang zu elastomeren Eigenschaften) begrenzt, der die
Verwendung der Polyamid-Formmassen für die beabsich-
tigten Anwendungen ausschließt.

10

Die Polyamide der Komponente A) sollen vorzugsweise eine
relative Viskosität (gemessen an einer 1 Gew.-%igen Lö-
sung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders
bevorzugt von 2,5 bis 4,0 aufweisen.

15

Die erfindungsgemäßen Polyamidformmassen können übliche
Additive in üblichen Mengen, wie Gleit- und Entformungs-
mittel, Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Füll- und
Verstärkungsstoffe, Flammenschutzmittel sowie deren
20 Synergisten, sowie farbgebende Stoffe enthalten.

25

Die Herstellung der Formmassen kann in üblichen Misch-
aggregaten, wie Walzen, Knetern, Ein- und Mehrwellen-
extrudern, erfolgen.

30

So können die erfindungsgemäßen Formmassen auf den ge-
nannten Mischaggregaten hergestellt werden, indem die
Komponenten Ba) und Bb) gemeinsam ausgeschmolzen und
homogenisiert werden.

35

Die Temperatur bei der Herstellung der Mischungen sollte
mindestens 10°C und zweckmäßig höchstens 80°C oberhalb
des Schmelzpunktes des höherschmelzenden Polyamids
liegen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können überall in
5 Spritzguß- und Extrusionssektor Anwendung finden, wie
z.B. für Haushaltsgeräte etc.. Sie finden jedoch auch
als Modifizierungskomponente für Polyamidmischungen
Anwendung, wie sie in der gleichzeitig mit der Priori-
tätsanmeldung P 36 37 676.0 eingereichten deutschen
10 Patentanmeldung der Anmelderin P 36 37 677.9
(Le A 24 748) beschrieben wird.

15

20

25

30

35

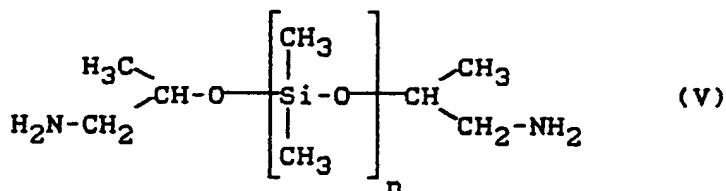
Le A 24 820

Patentbeispiele

5

Die in den Beispielen erfindungsgemäß verwendeten aminoendgruppenhaltigen Polysiloxane mit unterschiedlicher Länge der $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n$ -Einheiten

10



15

($n = 99, 213, 482, 552$) wurden aus Octamethylcyclotetrasiloxan, Isopropanolamin und KOH nach bekannten Methoden (E. Larson, Acta Chimica Scandinavica 8, 898 (1954) hergestellt, ebenso das Vergleichsprodukt (V),

20

$n = 40$.

Beispiel 1

25

102,4 g Caprolactam, 13,05 g ϵ -Aminocapronsäure und 12,5 g (10 Gew.-%) Bis-(isopropylamino)siloxan (V), $n = 99$ werden mit 0,425 g Adipinsäure in einer Kondensationsapparatur unter Stickstoff 1 h bei 220°C und 6 h bei 270°C erhitzt.

30

Beispiel 2

Wurde analog zu Beispiel 1 mit Bis-(isopropylamino)siloxan (V), $n = 213$ und 0,115 g Adipinsäure durchgeführt.

35

Le A 24 820

Beispiel 3

5

Wurde analog zu Beispiel 1 mit Bis-(isopropylamino)-siloxan (V), $n = 482$ und 0,05 g Adipinsäure durchgeführt.

10 Beispiel 4 (anionische Lactam-Polymerisation)-Vergleich-

80 g Caprolactam und 10 g Bis-(isopropylamino)siloxan (V), $n = 40$, werden 15 min. auf 200°C erhitzt, dann 10 g Na-Lactamat (18 %ig in Caprolactam) hinzugegeben und
15 10 min bei 200°C gerührt. Dann wurden 9 ml Hexamethylen-diisocyanat zugegeben. Nach 5 min war der Ansatz durchpolymerisiert.

Beispiel 5

20

208,7 g AH-Salz, 20 g Bis-(isopropylamino)siloxan (V), $n = 99$, und 0,39 g Adipinsäure werden in einer Kondensationsapparatur unter Stickstoff 15 min auf 240°C , dann
25 5 h auf 280°C erhitzt.

Beispiel 6 (Vergleich mit kurzkettigen Siloxanresten)

Wurde analog zu Beispiel 1 mit 88,15 g Caprolactam, 13,5 g ϵ -Aminocapronsäure, 25 g Bis-(isopropyl-amino)-
30 siloxan (V), $n = 40$, und 1,24 g Adipinsäure durchgeführt.

35

Beispiel 7 (Vergleich)

5

Wurde analog zu Beispiel 6 unter zusätzlicher Verwendung von 4,37 g Jeffamin® D400 und 1,53 g Adipinsäure durchgeführt.

10

Beispiel 8

74,67 g Isophthalsäure/Hexandiamin-1,6-Salz (IH-Salz), 9,82 g Bis-(4-Aminocyclohexyl)-methan, 7,76 g Isophthalsäure, 0,61 g Hexamethyldiamin und 10,46 g Bis-isopropyl(amino)siloxan (V), n = 552, werden in einer Kondensationsapparatur unter Stickstoff 1 h auf 240°C und anschließend 4 h bei 270°C erhitzt.

20

Beispiel 9

Wurde analog zu Beispiel 8 mit 70,67 g IH-Salz, 9,61 g Bis-(4-Aminocyclohexyl)-methan, 9,00 g Isophthalsäure, 0,65 g Hexamethyldiamin und 10,46 g Bis-(isopropyl-amino)siloxan (V), n = 552, in Gegenwart von 3,68 g Jeffamin D 400® durchgeführt. Es werden homogene, gut (mit dem Siloxanrest) verträgliche Polyamide erhalten.

30

Die erhaltenen Siloxan-Co-polyamide wurden zerkleinert, mit Methylenchlorid und (im Falle von Polyamid 6) zusätzlich mit Wasser extrahiert und die relativen Viskositäten wurden an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bestimmt. Einige Kenndaten enthält Tabelle 1.

35

Tabelle 1

Fe A 24 820

Beispiel	Siloxan (V) (n =)	Wasser- Extrakt (i.W. Caprolactam)	Methylenchlorid Extrakt (i.W. Siloxan)	relative Viskosität (1 Gew.-% in m-Kresol bei 25°C) (nach Extraktion mit Wasser und Methylenchlorid)
1	99	11,3	1,65	3,19
2	213	10,5	1,90	3,06
3	482	11,2	1,10	3,38
4	(anionische Polymerisation)			
5	99	-	2,05	2,46
6 (Vergleich)	40	8,4	3,05	2,00
7 (Vergleich)	40	7,6	1,39	2,10
8	552	-	4,90	2,30
9	552	-	0,80	2,93

5

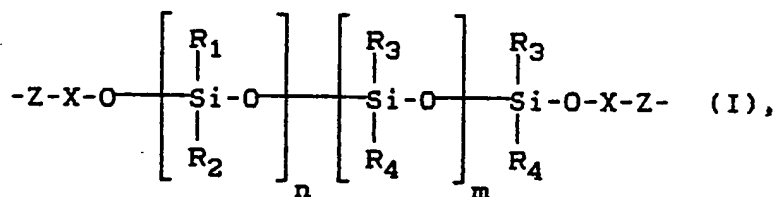
Patentansprüche

1. Thermoplastische Poly-diorganosiloxancarbonamid-
Einheiten (I) enthaltende (Co)Polyamid-massen aus
im wesentlichen

10

A) einem Polydiorganosiloxancarbonamid-Einheiten
der Formel (I) enthaltenden, teilkristallinen
oder amorphen thermoplastischen (Co)Polyamid

15



20

wobei

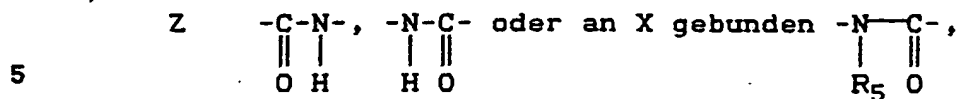
25

R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander gleich
oder verschieden und C_1 - C_{12} -Alkyl,
Alkenyl, Aryl, Aralkyl, halogeniertes
Alkyl, Aryl oder Aralkyl sein können;
bevorzugte Reste R sind Methyl, Phenyl
und Vinyl, besonders bevorzugt ist
Methyl;

30

X C_1 - C_{18} -Alkylen-, Cycloalkylen, Arylen-
oder Aralkylen-Reste, bevorzugt C_2 - C_6 -
Alkylen-Reste, ganz besonders bevorzugt
Isopropylen-Reste sind

35



R₅ Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl oder C₅-C₈-,
C₁₁-C₁₂-Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclohexyl
bedeuten und

10 n und m gleich oder verschieden sein können,
wobei die Summe aus n + m größer als
55 und kleiner als 1.000, vorzugs-
weise größer als 60 und kleiner als
15 600, besonders bevorzugt größer als
70 und kleiner als 500 sein soll,

und/oder

20 B) Mischungen aus

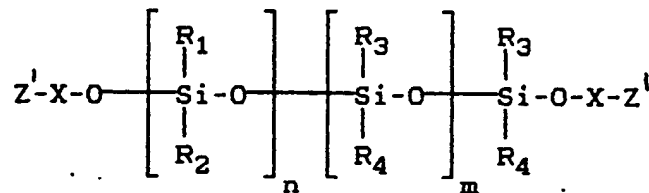
- a) 99 bis 1 Gew.-% teilkristallinen, thermo-
plastischen Polyamiden und
- 25 b) 1 bis 99 Gew.-% eines Polydiorganosi-
loxancarbonamid-Einheiten enthaltenden
teilkristallinen oder amorphen (Co)Poly-
amids, (Co)Polyamids A

30 wobei A) oder B) insgesamt 0,1 bis 40 Gew.-%,
bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt
1 bis 10 Gew.-%, an Polydiorganosiloxancarbonamid-
Einheiten (I) enthält.

35 2. Polydiorganosiloxancarbonamid-Einheiten enthaltende
(Co)Polyamidmassen nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Polyamid neben den Siloxan-Ein-

heiten (I) als übliche Polyamid-Einheiten 0,1 bis 20 Gew.-% Reste von mindestens zwei Oxyalkylen-gruppen aufweisenden Polyetherdiaminen mit zwei (cyclo)aliphatisch gebundenen Aminogruppen eingebaut enthält.

3. Verfahren zur Herstellung von Polydiorganosiloxan-carbonamid-Einheiten (I) enthaltenden (Co)Polyamiden entsprechend Ansprüchen 1 und 2, durch Umsetzung der Amino- und/oder Carboxyl-terminierten, organofunktionellen Polydiorganosiloxan-Verbindungen (II)



wobei

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 unabhängig voneinander gleich oder verschieden und $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, Alkenyl, Aryl, Aralkyl, halogeniertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl sein können; bevorzugte Reste R sind Methyl, Phenyl und Vinyl, besonders bevorzugt ist Methyl;

X $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylen-, Arylen- oder Aralkylen-Reste, bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkylen-Reste, ganz besonders bevorzugt Isopropylen-Reste sind,

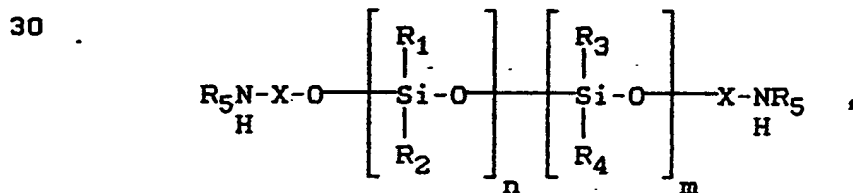
5 Z' $-NH_2$, $-NHR_5$ oder $-COOH$

R_5 Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_6 -Alkyl oder C_5 - C_8 ,
 C_{11} - C_{12} -Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclohexyl
bedeuten und

10 n und m gleich oder verschieden sein können,
wobei die Summe aus $n + m$ größer als 55
und kleiner als 1.000, vorzugsweise
größer als 60 und kleiner als 600,
besonders bevorzugt größer als 70 und
15 kleiner als 500 sein soll,

in Gegenwart von etwa äquimolaren Mengen einer Di-
carbonsäure oder eines Diamins, mit Salzen von Di-
carbonsäuren und Diaminen und/oder Aminocarbonsäu-
20 ren und/oder Lactamen, unter polyamidbildenden Be-
dingungen und gegebenenfalls anschließende Ver-
mischung mit teilkristallinen, thermoplastischen
Polymamiden Ba).

25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß Amino-terminierte Verbindungen der For-
mel (III)



35 wobei

5 R_1 bis R_4 , X, m und n die oben angegebene Bedeutung hat,

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl oder C_5 - C_8 , C_{11} - C_{12} -Cycloalkyl, in Formel III),

10 R_6 C_1 - C_4 -Alkyl oder Aryl; vorzugsweise Methyl ist, eingesetzt werden.

15 5. Verfahren nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, an mindestens zwei Oxyalkylengruppen aufweisenden Polyetherdiaminen mit zwei (cyclo)aliphatisch gebundenen, primären Aminogruppen als übliche, polyamidbildende Diaminkomponente bei der
20 Umsetzung zum (Co)Polyamid mitverwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als übliche polyamidbildende Komponenten Hexamethylendiamin und Adipinsäure, Sebacinsäure
25 oder Isophthalsäure einsetzt.

30

35